

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 14 日 (14.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/13289 A1

(51) 国際特許分類: **H01M 2/02, C23C 28/02**
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/05245
(22) 国際出願日: 2001 年 6 月 20 日 (20.06.2001)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2000-236695 2000 年 8 月 4 日 (04.08.2000) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋
鋼板株式会社 (TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
102-8447 東京都千代田区四番町2番地12 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大村 等
(OHMURA, Hitoshi) [JP/JP]. 友森龍夫 (TOMOMORI,
Tatsuo) [JP/JP]. 大村英雄 (OHMURA, Hideo) [JP/JP];

〒744-8611 山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼板
株式会社 下松工場内 Yamaguchi (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT,
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: SURFACE-TREATED STEEL PLATE FOR BATTERY CASE AND BATTERY CASE

(54) 発明の名称: 電池ケース用表面処理鋼板及び電池ケース

(57) Abstract: A battery case excellent in glossiness of appearance and working efficiency and a surface-plated steel plate which can be used preferably to manufacture the battery case. The battery case is produced by deep-drawing, DI-forming, DTR-forming asurface-treated steel plate having glossy nickel or glossy nickel-cobalt alloy plating on the outermost layer corresponding to the external face of a battery case of a plated original plate consisting of a steel plate. The glossy nickel plating or glossy nickel-cobalt alloy plating layer on the outermost layer has a high glossiness, and therefore the appearance is excellent. The runnability of a formed battery case is high as well as the working efficiency.

(57) 要約:

外観の光沢性及び作業効率に優れた電池ケース、及び、該電池ケースを作製する
ために好適に用いることができる表面処理鋼板を提供することを目的とする。
電池ケースは、鋼板からなるめっき原板の電池ケース外面に相当する最表層に光
沢ニッケルあるいは光沢ニッケルコバルト合金めっきを有する表面処理鋼板を、
深絞り成形法、D I 成形法又はD T R 成形法によって成形して得られる。最表層
の光沢ニッケルめっきあるいは光沢ニッケルコバルト合金めっき層は光沢度が
高いため、外観が優れる。また、成型後の電池ケースの流れ性が良好で作業効率
が良好である。



WO 02/13289 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

電池ケース用表面処理鋼板及び電池ケース

技術分野

本発明は、アルカリ液を封入する容器、より詳しくはアルカリマンガン電池やニッケル－カドミウム電池などの電池外装ケース用表面処理鋼板及び該表面処理鋼板を深絞り成形法、D I 成形法又はD T R 成形法によって成形して得られる電池ケースに関する。

背景技術

従来、アルカリマンガン電池やニッケル－カドミウム電池などの強アルカリ液を封入する電池ケースには、冷延鋼帯を電池ケースにプレス成形後、バレルめっきする方法またはニッケルめっき鋼帯を電池ケースにプレス成形する方法が採用されてきた。

このように、アルカリマンガン電池やニッケル－カドミウム電池などの電池用途に、ニッケルめっきが使用される理由は、これら電池は主として強アルカリ性の水酸化カリウムを電解液としているため、耐アルカリ腐食性にニッケルが強いこと、さらに電池を外部端子に接続する場合、安定した接触抵抗をニッケルは有していること、更には電池製造時、各構成部品を溶接し、電池に組み立てられる際、スポット溶接が行われるが、ニッケルはスポット溶接性にも優れるという利点があるからである。

近年、電池ケースのプレス成形法として、電池容量の増大を図るため、深絞り成形法に替わって、薄肉化する方法としてD I (drawing and ironing) 成形法も用いられるようになった(特公平7-99686号公報)。このD I 成形法やD T R (drawing thin and redraw)

成形法は、底面厚みよりケース側壁厚みが薄くなる分だけ、正極、負極活物質が多く充填でき、電池の容量増加が図れるとともに、ケース底が厚いため、電池の耐圧強度の向上をも得られる利点がある。

更に、近年、アルカリマンガン電池あるいはニッケル－水素電池の需要が増加しており、それに伴って電池作製の自動化が進んでいる。このため、プレス成形した電池ケースは、自動でベルトコンベアで電池ケース洗浄装置あるいは電池作製装置へ搬送する。しかし、電池外面側のすべり性が悪いと、電池ケースがベルトコンベアの途中で止まり、電池洗浄装置あるいは電池作製工程への電池ケースの供給が遅れ、作業効率が悪くなる。

近年、深絞り成形法、D I 成形法あるいはD T R 成形法で作製した電池ケースは、電池を作るために多量の缶をベルトコンベアに乗せて流す。しかし、従来の缶外面の最表層がニッケルめっきでは、スムーズに流れにくく、電池ケースの供給がスポット的になりがちであった。特に、ベルトコンベアで流した電池ケースを一つ一つ並べる工程に入る時、缶外面の最表層がニッケルでは詰まりやすい。

本発明は、光沢性に優れ、流れ性にも優れた電池ケース及び該電池ケースを作製するために好適に用いることができる表面処理鋼板を提供することを技術的課題とする。

発明の開示

そこで、本発明者は、このような観点から、深絞り成形法、D I 成形法ならびにD T R 成形法で作製した電池ケースにおいて、缶外面の最表層に光沢ニッケルあるいは光沢ニッケル－コバルト合金めっき層を有すると、ベルトコンベアでの電池ケースの流れ性が優れていることを見いだしたものである。電池ケースの流れ性は、ケース外面側が硬くて、摩擦係数が小さいと良好であると推定される。また、コバルトを添加することにより、めっき表面の光沢度は向上することを見いだした。

前記目的を達成するための請求項 1 記載の電池ケース用表面処理鋼板は、ケース内面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層と、上層にニッケル層を有し、ケース外面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層と、上層として光沢ニッケルめっき層を有することを特徴とする。

請求項 2 記載の電池ケース用表面処理鋼板は、ケース内面に相当する面では、鉄－ニッケル拡散層を有し、ケース外面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層と、上層として光沢ニッケルめっき層を有することを特徴とする。

請求項 3 記載の電池ケース用表面処理鋼板は、ケース内面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層、中間層として、ニッケル層、上層としてニッケルめっき層を有し、ケース外面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層と、上層として光沢ニッケルめっき層を有することを特徴とする。

請求項 4 記載の電池ケース用表面処理鋼板は、ケース内面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層、上層としてニッケルめっき層を有し、ケース外面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層と、上層として光沢ニッケルめっき層を有することを特徴とする。

請求項 5 記載の電池ケース用表面処理鋼板は、ケース内面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層と、上層としてニッケル層を有し、ケース外面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層と、上層として光沢ニッケル合金めっき層を有することを特徴とする。

請求項 6 記載の電池ケース用表面処理鋼板は、ケース内面に相当する面では、鉄－ニッケル拡散層を有し、ケース外面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層と、上層として光沢ニッケル合金めっき層を有することを特徴とする。

請求項 7 記載の電池ケース用表面処理鋼板は、ケース内面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層、中間層として、ニッケル層、上層としてニッケルめっき層を有し、ケース外面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層と、上層として光沢ニッケル合金めっき層を有することを特徴とする。

請求項 8 記載の電池ケース用表面処理鋼板は、ケース内面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層、上層としてニッケルめっき層を有し、ケース外面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層と、上層として光沢ニッケル合金めっき層を有することを特徴とする。

前記ニッケルめっき層が無光沢ニッケルめっき、半光沢ニッケルめっきあるいは光沢ニッケルめっきであってもよい。前記光沢ニッケル合金めっき層が光沢ニッケル－コバルトめっきであってもよい。前記ニッケル層の厚みが $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ であれば好適である。また、前記ニッケルめっき層の厚みが $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ であれば好適である。前記光沢ニッケルめっき層あるいは前記光沢ニッケル合金めっき層の厚みが $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ であれば好適である。

請求項 15 記載の電池ケースは、請求項 1 乃至 14 記載の電池ケース用表面処理鋼板を深絞り成形法、D I 成形法又は D T R 成形法によって成形された電池ケースであることを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

上記した電池ケース及び表面処理鋼板における光沢ニッケル－コバルト合金めっきの生成について述べると、ワット浴、スルファミン酸浴に硫酸コバルトを添加した場合、コバルトがニッケルと共析し、その結果、共析めっき層はめっき皮膜中のコバルト含有量の増加と共に、光沢度が増し、また、めっき皮膜層の硬さが高くなる。具体的には、光沢ニッケルめっきの硫酸浴のめっき光沢度は、コバルト無添加の場合、 $460 \sim 470$ (J I S Z 8741、鏡面光沢度一測定方

法)であるのに対し、一例としてコバルト含有量が1.0%では、507~525(JIS Z 8741、鏡面光沢度一測定方法)と高くなる。また、コバルトを添加しない光沢ニッケルめっきであっても効果がある。

なお、本発明は、電池ケースの成形法によらないで、例えば、深絞り成形法、DI成形法やDTR成形法によらないで、缶の流れ性の改善が得られ、好適に用いることができる。

ところで、光沢ニッケル-コバルト合金めっきのコバルト含有量は0.5%~10%の範囲が好適である。コバルト含有量が0.5%未満では、コバルト添加による光沢度アップあるいは缶の流れ性への効果がなく、一方、コバルト含有量が10%より大きい場合では、缶の流れ性の効果が飽和に達し、かつコバルトが高価な貴金属であることから不経済であるからである。また、コバルトを添加しないで、光沢剤を添加した光沢ニッケルメッキでも効果がある。

表面処理鋼板のめっき厚みは、本発明の光沢ニッケルめっきあるいは光沢ニッケル-コバルト合金めっきでは、ケース外面相当側は0.5~4 μ mの範囲が望ましい。

ケース外面側の光沢ニッケルめっきあるいは光沢ニッケル-コバルト合金めっきの厚みが0.5 μ m未満では、光沢度の向上あるいは電池ケースの流れ性に効果がない。めっき厚みが4.0 μ mを超えると、電池ケースの流れ性改善の効果が飽和に達しており、それ以上厚くすることは不経済であるからである。

表面処理鋼板の母材となる鋼板、即ち、めっき原板としては、通常、低炭素アルミキルド鋼が好適に用いられる。さらに、ニオブ、チタンを添加し、非時効性極低炭素鋼(炭素0.01%未満)から製造された冷延鋼帯も用いられる。

そして、通常法により、冷延後、電解清浄、焼鈍、調質圧延した鋼帯をめっき原板とする。その後、このめっき原板を用い、ニッケルめっきを両面に行う。めっき後、熱処理によりニッケル-鉄拡散層を形成する。ただし、熱処理は、全量ニッケル-鉄合金層としても良いし、厚みとして3 μ m以下のニッケル層が残る

ような条件で行う。この目的のためには、箱型焼鈍法による熱処理では、450～650℃の温度で4～15時間、連続焼鈍法では、600～850℃の温度で、0.5～3分程度の熱処理が好ましい。

その後、電池ケース外面に相当する面には、光沢ニッケルめっきあるいは光沢ニッケル合金めっきを行う。光沢ニッケル合金めっきとしては、ニッケル-コバルト合金めっきが好ましい。

また、もう一つ方法として、電池ケース外面に相当する面に前記と同じように、光沢ニッケルめっきあるいは光沢ニッケル合金めっきを行った後、内面に相当する面に無光沢のニッケルめっき、半光沢ニッケルめっきあるいは光沢ニッケルめっきを行う。光沢ニッケルめっきを行う場合は、外面側の光沢ニッケルめっきを行うときと同時に行って良い。めっき厚みとして、0.2～3μmの範囲が良い。0.2μm未満では、電池性能の向上の効果が認められず、3μmを超すと効果が飽和し、いたずらに厚くするとコストアップになる。

めっき浴は公知の硫酸浴、スルファミン酸浴のいずれでもかまわないが、浴管理が比較的容易な硫酸浴が好適である。両めっき浴とも、めっき皮膜中のコバルトとニッケルとの析出割合は、めっき浴中での濃度比よりも数倍高いので、アノードはニッケルアノードとし、コバルトイオンの供給はスルファミン酸塩または硫酸塩の形で添加することが可能である。

実施例

本発明について、さらに、以下の実施例を参照して具体的に説明する。

板厚0.25mmならびに0.4mmの冷間圧延、焼鈍、調質圧延済の低炭素アルミキルド鋼板を、それぞれ、めっき原板とした。また、板厚0.25mmならびに0.4mmの冷間圧延後の極低炭素アルミキルド鋼板をめっき原板とした。両めっき原板の鋼化学組成は、共に、下記の通りである。

C : 0.04% (%は重量%、以下同じ)

Si : 0.01%

Mn : 0.22%、

P : 0.012%

S : 0.006%

Al : 0.048%

N : 0.0025%

上記めっき原板を、常法により、アルカリ電解脱脂、水洗、硫酸浸漬、水洗後の前処理を行った後、通常の無光沢ニッケルめっきを行う。

1) 無光沢ニッケルめっき

下記の硫酸ニッケル浴を用いて無光沢ニッケルめっきを行った。

浴組成

| | | |
|--------|---|---------|
| 硫酸ニッケル | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 300 g/L |
| 塩化ニッケル | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 45 g/L |
| 硼酸 | H_3BO_3 | 30 g/L |

浴pH : 4 (硫酸で調整)

攪拌 : 空気攪拌

浴温度 : 60 °C

アノード : Sペレット (INCO社製商品名、球状) をチタンバスケットに装填してポリプロレン製バッグで覆ったものを使用。

無光沢のニッケルめっき後、熱処理により、ニッケル-鉄拡散層を形成する。熱処理条件は、水素6.5%、残部窒素ガス、露点-55°Cの非酸化性雰囲気中で、最表層にニッケル層が0.01~3 μm残るか、全量ニッケル-鉄合金層となるように均熱時間、均熱温度を適宜変えて熱処理を施した。

更に、電池ケース外面に相当する面には、光沢ニッケルめっきあるいは光沢ニッケル-コバルト合金めっきを行った。光沢ニッケルめっきは下記の光沢ニッケル-コバルト合金めっき浴の硫酸コバルトを添加しないで行った。

2) 光沢ニッケルーコバルト合金めっき

硫酸ニッケル浴に硫酸コバルトを適宜添加してニッケルめっき層中にコバルトを含有させた。

浴組成

| | | |
|-----------|---|---------|
| 硫酸ニッケル | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 300 g/L |
| 塩化ニッケル | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 45 g/L |
| 硫酸コバルト | $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | (適宜) |
| 硼酸 | H_3BO_3 | 30 g/L |
| 含窒素複素環化合物 | | 0.6 g/L |
| 含窒素脂肪族化合物 | | 2.0 g/L |

浴pH: 4 (硫酸で調整)

攪拌: 空気攪拌

浴温度: 60 °C

アノード: Sペレット (INCO社製商品名、球状) をチタンバスケットに装填してポリプロピレン製バッグで覆ったものを使用した。上記の条件で、硫酸コバルト添加量および電解時間を変えて、めっき皮膜中のコバルト含有量、めっき厚みを変化させた。ここまでの表面処理でも特性は良好であるが、更に、電池ケース内面側に、無光沢ニッケルめっき、半光沢ニッケルめっきあるいは光沢ニッケルを行っても良い。無光沢ニッケルめっき浴は前記記載のめっき浴が使える。光沢ニッケルめっきの場合、電池ケース外面側に光沢ニッケルめっきを行う時と同時にしても良い。

また、半光沢ニッケルめっきについては、下記のめっき浴を使う。この半光沢ニッケルめっきは、最初の無光沢ニッケルめっきの替わりに実施しても良い。

3) 半光沢ニッケルめっき

硫酸ニッケル浴に半光沢剤として不飽和アルコールのポリオキシエチレン付加物および不飽和カルボン酸ホルムアルデヒドを適宜添加して半光沢ニッケルめっ

きを行った。

浴組成

| | | |
|-----------------------|---|---------|
| 硫酸ニッケル | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 300 g/L |
| 塩化ニッケル | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 45 g/L |
| 硼酸 | H_3BO_3 | 30 g/L |
| 不飽和アルコールのポリオキシエチレン付加物 | | 3.0 g/L |
| 不飽和カルボン酸ホルムアルデヒド | | 3.0 g/L |

浴pH： 4（硫酸で調整）

攪拌：空気攪拌

浴温度： 60 °C

アノード：Sペレット（INCO社製商品名、球状）をチタンバスケットに装填してポリプロピレン製バッグで覆ったものを使用した。

（電池ケース作製）

D I 成形法による電池ケースの作製は、板厚0.4 mmの上記めっき鋼板を用い直径41 mmのブランク径から直径20.5 mmのカッピングの後、D I 成形機でリドロおよび2段階のしごき成形を行って外径13.8 mm、ケース壁0.20 mm、高さ56 mmに成形した。最終的に上部をトリミングして、高さ49.3 mmのLR 6型電池ケースを作製した。

また、D T R 成形法による電池ケースの作製は、板厚0.25 mmのめっき鋼板を用い、ブランク径58 mmに打ち抜き、数回の絞り、再絞り成形によって外径13.8 mm、ケース壁0.20 mm、高さ49.3 mmのLR 6型電池ケースを作製した。

更に、深絞り成形法による電池ケースの作製は、板厚0.25 mmのめっき鋼板を用い、ブランク径57 mmに打ち抜き、数回の絞り、再絞り成形によって外径13.8 mm、ケース壁0.25 mm、高さ49.3 mmのLR 6型電池ケースを作製した。

表 1

| 実施例 または 比較例 | 板厚 (mm) | 内面 または 外面 | Niめっき の厚み (μ m) | 熱処理 時の均 熱条件 | 最表層 Niの厚 み (μ m) | めっき | | 電池缶 成形法 | 電池ケース の流れ 性 | 放電 特性 |
|-------------------|------------|-----------------|----------------------------|-------------------|--------------------------------|-------------|------------------|------------|-------------------|----------|
| | | | | | | めっきの種類 | 厚み (μ m) | | | |
| 実施例 1 | 0.40 | 内面 | 3.0 | 500℃ x5時間 | 1.0 | — | — | DI成形 | ○ | ○ |
| | | 外面 | 3.0 | | 1.0 | 光沢Ni-3%Co | 1.0 | | | |
| 実施例 2 | 0.25 | 内面 | 2.5 | 450℃ x15時間 | 1.0 | — | — | DTR 成形 | ○ | ○ |
| | | 外面 | 4.0 | | 2.0 | 光沢Ni-10%Co | 0.5 | | | |
| 実施例 3 | 0.40 | 内面 | 1.0 | 650℃ x4時間 | 0.0 | — | — | DI成形 | ○ | ○ |
| | | 外面 | 2.0 | | 1.0 | 光沢Ni-0.5%Co | 3.0 | | | |
| 実施例 4 | 0.25 | 内面 | 1.5 | 600℃ x3分 | 1.0 | — | — | 深絞り 成形 | ○ | ○ |
| | | 外面 | 4.0 | | 2.0 | 光沢Ni | 0.5 | | | |
| 実施例 5 | 0.40 | 内面 | 4.0 | 850℃ x0.5分 | 2.0 | — | — | DI成形 | ○ | ○ |
| | | 外面 | 4.0 | | 2.0 | 光沢Ni | 3.0 | | | |
| 実施例 6 | 0.40 | 内面 | 0.2 | 500℃ x5時間 | 0.0 | 無光沢Ni | 1.0 | DI成形 | ○ | ○ |
| | | 外面 | 4.0 | | 1.2 | 光沢Ni-0.5%Co | 2.0 | | | |
| 実施例 7 | 0.25 | 内面 | 2.5 | 450℃ x15時間 | 1.5 | 半光沢Ni | 0.2 | DTR 成形 | ○ | ○ |
| | | 外面 | 2.5 | | 1.5 | 光沢Ni-10%Co | 0.5 | | | |
| 実施例 8 | 0.40 | 内面 | 3.0 | 650℃ x4時間 | 1.0 | 光沢Ni | 0.5 | DI成形 | ○ | ○ |
| | | 外面 | 3.5 | | 1.0 | 光沢Ni-2%Co | 3.0 | | | |
| 実施例 9 | 0.25 | 内面 | 0.5 | 600℃ x3分 | 0.0 | 無光沢Ni | 2.0 | 深絞り 成形 | ○ | ○ |
| | | 外面 | 1.5 | | 1.0 | 光沢Ni | 0.5 | | | |
| 実施例 10 | 0.40 | 内面 | 4.0 | 850℃ x0.5分 | 1.5 | 半光沢Ni | 1.0 | DI成形 | ○ | ○ |
| | | 外面 | 4.0 | | 1.5 | 光沢Ni | 4.0 | | | |
| 比較例 1 | 0.40 | 内面 | 3.0 | 500℃ x5時間 | 1.0 | — | — | DI成形 | (基準) | (基準) |
| | | 外面 | 3.0 | | 1.0 | — | — | | | |

(電池ケースの流れ性)

電池ケース 100 個をベルトコンベアに乗せ、ベルトコンベアで運んだ先では、電池ケース 1 個のみ通すように幅を狭くして電池ケースの流れ性を見た。比較例 1 より電池ケース 100 個がベルトコンベアを通る時間が短い場合を○と評価した。その結果を表 1 に示す。

(電池の放電特性)

電池ケースを使って単 3 型のアルカリマンガン電池を作製した。作製した電池に負荷抵抗を $2\ \Omega$ として放電を行い、電圧 0.9 V までの放電時間を測定した。その結果、比較例 1 と比べて同じあるいは長時間の放電時間の場合を○とした。その結果を表 1 に示す。

産業上の利用可能性

深絞り成形法、D I 成形法または D T R 成形法によって成形して得た外面側の最表層に光沢ニッケルめっきあるいは光沢ニッケル-コバルト合金めっきを有する電池ケースは、電池ケースの流れ性が良好で、電池作製作業がスムーズに行える。また、電池性能（放電特性）も良好となる。

請 求 の 範 囲

1. ケース内面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層と、上層としてニッケル層を有し、ケース外面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層と、中間層としてニッケル層と、上層として光沢ニッケルめっき層とを有する電池ケース用表面処理鋼板。

2. ケース内面に相当する面では、鉄－ニッケル拡散層を有し、ケース外面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層と、上層として光沢ニッケルめっき層を有する電池ケース用表面処理鋼板。

3. ケース内面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層と、中間層として、ニッケル層、上層としてニッケルめっき層とを有し、ケース外面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層と、中間層としてニッケル層と、上層として光沢ニッケルめっき層とを有する電池ケース用表面処理鋼板。

4. ケース内面に相当する面では、下層として、鉄－ニッケル拡散層と、上層としてニッケルめっき層とを有し、ケース外面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層と、中間層としてニッケル層と、上層として光沢ニッケルめっき層とを有する電池ケース用表面処理鋼板。

5. ケース内面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層と、上層として、ニッケル層を有し、ケース外面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層と、中間層としてニッケル層と、上層として光沢ニッケル合金めっき層とを有する電池ケース用表面処理鋼板。

6. ケース内面に相当する面では、鉄－ニッケル拡散層を有し、ケース外面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層と、中間層としてニッケル層と、上層として光沢ニッケル合金めっき層を有する電池ケース用表面処理鋼板。

7. ケース内面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層と、中間層として、ニッケル層と、上層としてニッケルめっき層とを有し、ケース外面に相

当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層と、上層として光沢ニッケル合金めっき層とを有する電池ケース用表面処理鋼板。

8. ケース内面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層と、上層としてニッケルめっき層とを有し、ケース外面に相当する面では、下層として鉄－ニッケル拡散層と、中間層としてニッケル層と、上層として光沢ニッケル合金めっき層とを有する電池ケース用表面処理鋼板。

9. 前記ニッケルめっき層が無光沢ニッケルめっき、半光沢ニッケルめっきあるいは光沢ニッケルめっきであることを特徴とする請求項3、4、7または8記載の電池ケース用表面処理鋼板

10. 前記光沢ニッケル合金めっき層が光沢ニッケル－コバルトめっきであることを特徴とする請求項5乃至8記載の電池ケース用表面処理鋼板

11. 前記ニッケル層の厚みが0.01～3 μm であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の電池ケース用表面処理鋼板。

12. 前記ニッケルめっき層の厚みが0.2～3 μm であることを特徴とする請求項3、4、7、8、9のいずれかに記載の電池ケース用表面処理鋼板。

13. 前記光沢ニッケルめっき層の厚みが0.5～4 μm であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の電池ケース用表面処理鋼板。

14. 前記光沢ニッケル合金めっき層の厚みが0.5～4 μm であることを特徴とする請求項5、6、7、8、10のいずれかに記載の電池ケース用表面処理鋼板。

15. 請求項1乃至14記載の電池ケース用表面処理鋼板を深絞り成形法、D I 成形法又はD T R 成形法によって成形して得られる電池ケース。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M2/02, C23C28/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M2/02, C23C28/00-30/00, C25D5/00-7/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP 10-212595 A (Katayama Tokushu Kogyo K.K.), 11 August, 1998 (11.08.98), Claims; Par. No. [0035] (Family: none) | 1-4, 9, 11-13, 15 |
| A | | 5-8, 10, 14 |
| A | WO 98/10475 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 12 March, 1998 (12.03.98), & US 6270922 A | 1-15 |
| A | WO 97/44835 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 27 November, 1997 (27.11.97), & AU 2791797 A | 1-15 |
| A | WO 97/42667 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 13 November, 1997 (13.11.97), & US 6261718 A | 1-15 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 September, 2001 (18.09.01)

Date of mailing of the international search report
25 September, 2001 (25.09.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M2/02, C23C28/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M2/02, C23C28/00-30/00, C25D5/00-7/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|-------------------------------------|
| X A | JP 10-212595 A (片山特殊工業株式会社), 11. 8月. 1998 (11. 08. 98), 特許請求の範囲, 0035段落 (ファミリーなし) | 1-4, 9, 11-13, 15 5-8, 10, 14 |
| A | WO 98/10475 A1 (東洋鋼板株式会社), 12. 3月. 1998 (12. 03. 98) & US 6270922 A | 1-15 |
| A | WO 97/44835 A1 (東洋鋼板株式会社), 27. 11月. 1997 (27. 11. 97) & AU 2791797 A | 1-15 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 09. 01

国際調査報告の発送日

25.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

4 X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | WO 97/42667 A1 (東洋鋼板株式会社), 13. 11月. 1997 (13. 11. 97) & US 6261718 A | 1-15 |